



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 11 725.6

Anmeldetag: 9. März 2001

Anmelder/Inhaber: Chemetall GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid

IPC: C 01 B 21/092

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. März 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid.

Lithiumamid ist eine starke Base. Sie findet häufig Verwendung als Reagenz in der synthetischen organischen Chemie, z.B. bei Kondensations- oder Alkylierungs-Reaktionen (*Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 5, 3031, L.A. Paquette, John Wiley 1995).

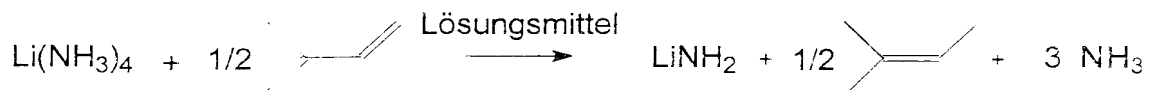
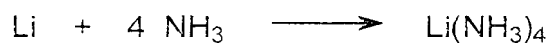
10 Übliche Herstellverfahren sehen vor, das Lithiummetall in flüssigem Ammoniak ($T < -33\text{ °C}$) zu lösen und anschließend unter Katalyse einer Übergangsmetallverbindung (z.B. Eisen-III-nitrat: Gmelin, Lithium, Ergänzungsband 20, 279) zum Lithiumamid umzusetzen. Von Nachteil ist das Arbeiten bei tiefen Temperaturen und die Bildung von Wasserstoff.

Bekannt ist auch die Umsetzung von Lithiummetall und gasförmigem Ammoniak bei Temperaturen über 400 °C . Von Nachteil ist die hohe Temperatur und die Bildung von Wasserstoff.

15 Die US 5486343 beschreibt ein Verfahren zu Herstellung von Lithiumamid, bei dem Lithiummetall in einem Lösungsmittel mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und anschließend die Lithiumbronze thermisch unter Bildung von Lithiumamid, Wasserstoff und Ammoniak zersetzt wird. Von Nachteil ist auch hier der freiwerdende Wasserstoff.

20 Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid zu schaffen, bei dem kein Wasserstoff freigesetzt wird und das möglichst bei Raumtemperatur arbeitet.

25 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, bei dem in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und in einem 2. Verfahrensschritt die Lithiumbronze in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird:



Bevorzugte 1,3-Diene, bzw. Arylolefine sind Butadien, Isopren, Piperylen, Dimethylbutadien, Hexadien, Styrol, Methylstyrol, Naphthalin oder Anthracen.

Der 1. Reaktionsschritt kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt wird jedoch auch im 1. Reaktionsschritt in einem Lösungsmittel gearbeitet. Als Lösungsmittel werden bevorzugt acyclische oder cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt. Beispiele für Lösungsmittel sind Pentan, Cyclopentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, Cumol, Ethylbenzol, Tetralin, Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyl-THF, Tetrahydropyran, Diisopropylether, Dibutylether, Dioxan, Methyl-tert-butylether oder Glycolether. Beim Einsatz von THF als alleinigem Lösungsmittel beim 1. Reaktionsschritt ist zu beachten, dass das THF einer langsamen Zersetzungsreaktion unterliegen kann, wobei sich Ethen und Lithiummethenolat bilden.

Eine bevorzugte Reaktionstemperatur für beide Reaktionsschritte liegt zwischen 0 und 30 °C.

Die Reaktionswärme im 1. Reaktionsschritt lässt sich z.B. über die Dosiergeschwindigkeit des Ammoniaks kontrollieren. Bei Einsatz eines Lösungsmittels im 1. Reaktionsschritt kann die Wärme über das Lösungsmittel durch Mantelkühlung abgeführt werden. Die gebildete Lithiumbronze schwimmt dann auf dem Lösungsmittel auf und kann zur Reinigung abgetrennt und bei Bedarf gelagert und transportiert werden.

Die Reaktionswärme im 2. Reaktionsschritt lässt sich z.B. über die Dosiergeschwindigkeit des 1,3 Diens oder Arylolefins kontrollieren. Das gebildete Lithiumamid ist unlöslich und schwerer als die Reaktionslösung. Das hydrierte 1,3 Dien, bzw. Arylolefin löst sich im Lösungsmittel, der Ammoniak entweicht gasförmig und

kann zurückgewonnen werden. Das pulverförmige Lithiumamid wird vom Lösungsmittel abgetrennt und bei Bedarf getrocknet.

Von Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann (womit des Produkt keiner thermischen Belastung ausgesetzt ist), dass das Produkt von großer Reinheit ist (Verunreinigungen können mit dem Lösungsmittel abgetrennt werden), dass kein Wasserstoff entsteht und dass der Ammoniak, der ja frei von Wasserstoff ist, zurückgewonnen werden kann.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

10 **Beispiel 1: Herstellung von Lithiumbronze in Hexan**

In einem 500-ml-Doppelmantelreaktor wurden bei 20 °C 1,39 g Lithium-Granulat (0,2 mol) in 150 ml Hexan vorgelegt. Der Ammoniak (0,8 mol, ca. 20 Liter) wurde in dem Maße eingeleitet, dass dieser absorbiert wurde und möglichst nicht entwich. Der Reaktionsstart war durch die freiwerdende Lösungswärme und durch die Verfärbung der Lithiumoberfläche von silbrig nach bronzefarben zu erkennen. Die entstehende Reaktionswärme wurde über die Mantelkühlung abgeführt. Als alles Lithium zur Lithiumbronze verflüssigt war (nach ca. 3 Stunden), wurde die Ammoniakzugabe beendet. Erhalten wurde ein flüssiges 2-phases Solvenssystem, bei dem die kupferfarbene Lithiumbronze oben aufschwamm.

20 **Beispiel 2: Herstellung von Li-amid mit Styrol**

Zu dem 2-phases System von 0,2 mol Lithiumbronze in 150 ml Hexan aus Beispiel 1 wurden bei einer Temperatur von 20 °C 11,5 ml (0,1 mol) Styrol innerhalb von 115 Minuten zudosiert. Unter Wärmetönung entstanden Li-amid und 0,6 mol NH_3 (ca. 15 l), welcher kontinuierlich freigesetzt wurde. Der Reaktionsansatz wurde nachgerührt, bis keine Lithiumbronze mehr aufschwamm. Das hellgraue Li-amid sedimentierte bei Rührerstillstand zu Boden, die überstehende Hexanlösung war farblos und klar. Der Reaktionsansatz wurde über G-3 filtriert und mit 3 x 20 ml Hexan nachgewaschen, der Filtrückstand im Ölpumpenvakuum bei

Raumtemperatur getrocknet. Das Lithiumamid wurde als 5,5 g weißes Pulver gewonnen, die isolierte Ausbeute lag bei 98 %, die Reinheit bei 97,5 %.

Beispiel 3: Herstellung von Lithiumbronze in Diethylether

5 Analog Beispiel 1 wurden 2,36 g Lithium-Granulat (0,34 mol) in 250 ml Diethylether bei 20 °C mit 1,36 mol NH₃ (ca. 33 l) innerhalb von 2 Stunden und 15 min umgesetzt. Die Lithiumbronze schwamm sehr sauber oben auf.

Beispiel 4: Herstellung von Li-amid mit Isopren

10 Analog Beispiel 2 wurden zu dem 2-phasigen System von 0,34 mol Lithiumbronze in 250 ml Diethylether aus Beispiel 3 innerhalb von 3 Stunden bei 20 °C 17 ml Isopren (0,17 mol) zudosiert. Dabei wurden 1,02 mol (ca. 24,4 l) NH₃ frei. Das entstehende Lithiumamid fiel hellgrau aus, wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Erhalten wurden 7,8 g reines Lithiumamid mit einer Reinheit von > 99 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, dadurch gekennzeichnet, dass
in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze
umgesetzt wird und
5 in einem 2. Verfahrensschritt die Lithiumbronze in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,3-Dien oder
das Arylolefin Butadien, Isopren, Piperylen, Dimethylbutadien, Hexadien,
Styrol, Methylstyrol, Naphthalin oder Anthracen ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im 2.
Reaktionsschritt eine zur Lithiumbronze stöchiometrische Menge 1,3-Dien
oder Arylolefin eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
auch der 1. Verfahrensschritt in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt
15 wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
als jeweiliges Lösungsmittel ein acyclischer oder cyclischer aliphatischer
Kohlenwasserstoff, ein aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Ether oder
ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel
Pentan, Cyclopentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Toluol, Xylol,
Cumol, Ethylbenzol, Tetralin, Diethylether, (Tetrahydrofuran (THF), 2-Methyl-
THF, Tetrahydropyran, Diisopropylether, Dibutylether, Dioxan, Methyl-tert-
butylether, Glycolether oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
beide Verfahrensschritte bei Temperaturen von 0 bis 30 °C durchgeführt
werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der freiwerdende Ammoniak zurückgewonnen wird.
9. Nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestelltes Lithiumamid.

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumamid, bei dem in einem 1. Verfahrensschritt Lithiummetall mit Ammoniak zu Lithiumbronze umgesetzt wird und in einem 2. Verfahrensschritt die Lithiumbronze in Gegenwart eines

5 Lösungsmittels mit einem 1,3-Dien oder einem Arylolefin umgesetzt wird.